

JP 99/02847

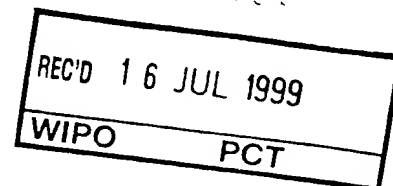
EU

PCT/JP 99/02847

28 JUL 1999

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第199718号

出 願 人

Applicant (s):

ダイセル化学工業株式会社

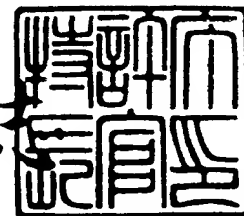
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3043066

【書類名】	特許願
【整理番号】	984076
【提出日】	平成10年 6月30日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 67/04 C08L 93/00 C08J 7/00 C08G 63/08 B65D 1/34 B65D 63/10
【発明の名称】	生分解性多層フィルム・シート
【請求項の数】	11
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県松戸市新松戸南1丁-323
【氏名】	石川 雅博
【特許出願人】	
【識別番号】	000002901
【氏名又は名称】	ダイセル化学工業株式会社
【代表者】	児島 章郎
【代理人】	
【識別番号】	100090491
【郵便番号】	999-99
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル
【弁理士】	
【氏名又は名称】	三浦 良和
【電話番号】	03-5820-5771
【手数料の表示】	
【納付方法】	予納
【予納台帳番号】	026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性多層フィルム・シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラク톤を 1～200 重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層（A）、及びラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物からなり、該ラクトン樹脂が単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものである層（B）からなる生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 2】 さらに層（A）を層（B）上に設けて、層（B）が 2 つの層（A）に挟まれた構造を有する請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および 1，4-ブタンジオールからなるポリエステル樹脂である請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および 1，4-ブタンジオールからなるポリエステル樹脂をヘキサメチレンジイソシアネートで高分子量化したものである請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 7】 他の生分解性樹脂が、合成及び／又は天然高分子である請求項 1 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 8】 合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物からなる請求項 7 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 9】 天然高分子が、澱粉、セルロース、紙、パルプ、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる請求項 7 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 10】 ラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物がさらに脂肪酸アミドを含む請求項 7 に記載の生分解性多層フィルム・シート。

【請求項 11】 ラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物がさらに微粉末シリカを含む請求項 7 又は 10 のいずれかに記載の生分解性多層フィルム・シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は生分解性を有する多層フィルムまたはシート（本発明では、特に区別しない限り、両者を単に多層フィルム・シートと称する。）に関する。更に詳しくは、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂（本発明では、特に区別しない限り、両者を単に脂肪族ポリエステル樹脂と略称する。）を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物からなる層（A）、及び特定の放射線照射処理されたラクトン樹脂単独、もしくは該ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂からなるラクトン樹脂含有組成物、又は該ラクトン樹脂含有組成物と樹脂添加剤からなるラクトン樹脂含有組成物からなる層（B）からなる多層フィルムまたはシートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリオレフィン等のプラスチックは、安定性、耐久性のあることが特徴であり、包装材、建築資材、自動車、その他様々な分野に使用され、大量消費されている。それらの使用後の廃棄処分方法としては、焼却処分や、埋め立て処分が挙げられるが、ポリオレフィンや塩化ビニール等の難分解性の樹脂は、焼却の際には高発熱量による焼却炉の損傷や、有害性廃ガスの発生が問題となり、一方、埋め立て処分の場合は、環境中にいつまでも残留することによる環境汚染が問題になっている。

【0003】

そこで、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度

セルロース系エステル、微生物の合成するポリエステル、脂肪族のポリエステル樹脂等が生分解性のあるプラスチックとしてその用途等が検討されている。これらの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすい樹脂として注目されているものとして、化学合成で得られる脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0004】

脂肪族ポリエステル樹脂は、 α ， ω -2 官能脂肪族アルコールと、 α ， ω -2 官能脂肪族カルボン酸の重縮合で得られるポリエステル樹脂で代表されるが、一般的に融点が低く、従来のポリオレフィンの代替としては使用できるものではない。ところが、ある種のポリエステル樹脂は融点が 100℃ 以上で、熱可塑性を有することが知られており、合成検討が行われてきた。すなわち、コハク酸と 1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と 1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等がそれらに相当する。このうち、シュウ酸から得られるポリエステル樹脂は特に熱安定性が悪く、高分子量に至らないが、コハク酸から得られるポリエステル樹脂は熱安定性が比較的良好であり、合成の工夫が行われてきた。しかし、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂であっても、一般的な装置を用いて重縮合する場合、高分子量にするのは難しく、実用的な機械強度を有する樹脂は得られにくい。

【0005】

そこで、ポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネート等を用いてウレタン結合により高分子量化することが行われている。ここで用いるポリイソシアネートは芳香族系よりも脂肪族系の方が生分解性に優れた性質を示すことから、ヘキサメチレンジイソシアネート等がしばしば用いられる。

このようにして、低分子量の脂肪族ポリエステル樹脂を高分子量化し、機械特性を確保して、射出成形、ブロー成形、繊維化、フィルム化等の加工に対応させているのが現状である。

【0006】

ところが、これら脂肪族ポリエステル樹脂であっても結晶性が高かったり、前記のようにウレタン結合を樹脂分子内に導入した場合、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解しにくく、残りやすいことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、JIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることから明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因になっていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4～5個つないで数平均分子量40,000～50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、難分解性という評価結果になる。

【0007】

このために、特開平9-67513号公報には、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂や少量のウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を改善するために、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

【0008】

これらの生分解性材料を使用して多層フィルム・シートを成形する場合に、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合した生分解性ポリエステルの層はフィルムのMD方向（引っ張り、巻き取り方向）の強度はあるが、TD方向（MDと直角方向）の強度が十分でないという問題がある。

【0009】

一方、ポリカプロラクトン等のラクトン樹脂は生分解性樹脂であり、環境に優しい樹脂でありながら、融点が、例えばポリカプロラクトンでは60℃以上と比較的低いため、フィルム又はシート成形性、高温下での実用性の点で限界があり、直ちにフィルム又はシートとして使用できるものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い生分解性多層フィルム・シートを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合した生分解性ポリエステル樹脂組成物(3)と放射線処理がされたラクトン樹脂(4)を共押出して、多層フィルムを成形することにより、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い生分解性多層フィルムが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の第1は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及びラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物からなり、該ラクトン樹脂が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層(B)からなる生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第2は、さらに層(A)を層(B)上に設けて、層(B)が2つの層(A)に挟まれた構造を有する本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第3は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および1,4-ブタンジオールからなるポリエステル樹脂である本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第5は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第6は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および1,4-ブタンジオールからなるポリエステル樹脂をヘキサメチレンジイソシアネートで高分子量化したものである本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第7は、他の生分解性樹脂が、合成及び／又は天然高分子である本発明の第1に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第8は、合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物からなる本発明の第7に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第9は、天然高分子が、澱粉、セルロース、紙、パルプ、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる本発明の第7に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第10は、ラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物がさらに脂肪酸アミドを含む本発明の第7に記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第11は、ラクトン樹脂単独又は他の生分解性樹脂との組成物がさらに微粉末シリカを含む本発明の第7又は10のいずれかに記載の生分解性多層フィルム・シートを提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂(1)100重量部に対してポリカプロラクトン(2)を1~200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物(3)からなる層(A)、及びラクトン樹脂単独(4)又は他の生分解性樹脂

との組成物(4')からなり、該ラクトン樹脂が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層(B)からなる生分解性多層フィルム・シートに関するものである。

なお、多層フィルム・シートは積層フィルム・シート、複層フィルム・シートとも言われる。

【0014】

脂肪族ポリエステル樹脂(1)

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂(1)としては下記脂肪族ポリエステル樹脂(1)及び/又はウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂(1')のいずれも使用できる。

【0015】

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂(1)としては特に限定されるものではないが、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するもの、比較的生分解性の高くないものが好ましく、前記コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。

脂肪族ポリエステル樹脂の数平均分子量としては、1,000~500,000、好ましくは20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

【0016】

ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂(1')

本発明で使用するウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂は、前記脂肪族ポリエステル樹脂の中の低分子量脂肪族ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪族ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪族ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル{ $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(-\text{NCO})(-\text{COOCH}_3)$ }、

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

【0017】

ポリカプロラクトン（2）

本発明で使用するポリカプロラクトンは、例えばアルコールなどの活性水素を開始剤とし、 ϵ -カプロラクトンを常法の開環重合を行うことにより得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、2官能や3官能のものが好ましく使用できる。ポリカプロラクトンの分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラクトンを使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の熔融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラクトンを使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。具体的には数平均分子量で1,000~200,000、更には5,000~100,000のポリカプロラクトンが好ましく使用できる。なお、200,000よりも高い数平均分子量を有するものも問題なく使用可能であるが、このような分子量の非常に高いポリカプロラクトンを得るのは難しく、現実的ではない。また、使用するポリカプロラクトンは、 ϵ -カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

【0018】

生分解性ポリエステル樹脂組成物（3）

脂肪族ポリエステル樹脂（1）とポリカプロラクトン（2）の配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、前者（1）100重量部に対し後者（2）が1~200重量部、更に好ましくは5~50重量部、特には20から40重量部の範囲である。

【0019】

脂肪族ポリエステル樹脂（１）とポリカプロラクトン（２）を混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

【0020】

また本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物（３）には、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、種々の添加剤、例えば炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、石綿、陶土（焼成）、ガラス繊維等の無機充填剤を添加することができる。

【0021】

ポリカプロラクトン（２）と脂肪族ポリエステル樹脂（１）との混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体的にはペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸や２軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の熔融混合機に供給して熔融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

【0022】

放射線処理されたラクトン樹脂（４）

放射線処理されるラクトン樹脂は、 ϵ -カプロラクトン、４-メチルカプロラクトン、３，５，５-トリメチルカプロラクトン、３，３，５-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトン等の単独重合体又はこれらの２種以上のモノマーの共重合体、及びこれらの単独又は共重合体の混合物が挙げられる。

放射線処理されるラクトン樹脂は、ラクトンモノマーとラクトンモノマー以外のモノマーと共重合されてもよく、例えば、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；後述する脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

特に常温で軟化しないものが好ましく、この観点から高分子量であって融点が60℃以上の、安定した性能が得やすいポリ-ε-カプロラクトン（以下、PCL又はポリカプロラクトンと称する場合がある）が好適である。

以下、放射線処理されるラクトン樹脂をその代表例であるポリカプロラクトンを用いて説明する。

ポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が、500,000あるいは1000,000のものも使用できないわけではないが、1,000~200,000が好ましく、効率的な橋かけの点で5,000~100,000のものが特に好ましい。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50~2.80を有するものである。

上記ポリカプロラクトンは後述する方法により放射線処理されて、放射線処理されたラクトン樹脂（4）が得られる。

【0023】

放射線処理されたラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物（4'）

組成物（4'）は、ラクトン樹脂（4）と他の生分解性樹脂（5）を含むものである。

他の生分解性樹脂（5）としては、ラクトン樹脂に配合して組成物として目的のフィルム・シートに成形され得る樹脂であれば特に限定されず各種公知の樹脂が使用される。このような生分解性樹脂（5）としては、脂肪族ポリエステル（後で更に例示する）、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、澱粉（後で更に例示する）等が好ましく例示できる。これらは一種を単独で使用することも二種以上を併用することもできる。ここに生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独で又は二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルの

うち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。また、ポリペプチドとしては、ポリアミノ酸及びポリアミドエステル等が例示できる。

このような生分解性樹脂組成物（4'）としては、好ましくはラクトン樹脂に合成脂肪族ポリエステル樹脂を添加してなるもの、更には脂肪酸アミドを添加してなるものである。以下、ラクトン樹脂に合成脂肪族ポリエステル樹脂及び脂肪酸アミドを添加してなる組成物を例に本発明を説明するが、ラクトン樹脂を単独で用いる場合、ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物の場合も同様である。

【0024】

本発明の好ましい例としてのラクトン樹脂及び合成脂肪族ポリエステル樹脂からなる生分解性樹脂組成物（4'）を成形してなるフィルム・シートにおいて、該フィルム・シートを構成する少なくともラクトン樹脂は所定の放射線照射処理をしたものである。

従って本発明に用いられる組成物（4'）としては、予めラクトン樹脂単独に所定の放射線照射処理をし、これに合成脂肪族ポリエステル樹脂を加えて得られる樹脂組成物の他、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂を混合して同様の放射線照射処理をした後に残成分を混合して得られる樹脂組成物、ラクトン樹脂、合成脂肪族ポリエステル樹脂及び必要に応じて添加剤を混合して上記放射線照射処理をして得られる樹脂組成物も含まれる。

更に混合して放射線照射処理する態様としては、成形原料としての組成物（例えばペレット又はペレット製造のため混練後のストランド等）に照射する態様の他、成形中の組成物に照射する態様も含まれる。成形物の生分解性向上のためには、放射線照射処理をして得られるラクトン樹脂を含有する樹脂組成物、例えばペレットを用いて成形することが好ましい。

【0025】

生分解性樹脂組成物（4'）に用いられる上述の生分解性樹脂組成物には、更に、液状滑剤、微粉末シリカ及び／又は澱粉を添加することができ、所定の放射線照射処理はこれらの添加後に行ってもよい。同様に本発明の生分解性樹脂組成物には、可塑剤、光分解促進剤、生分解促進剤を配合することができる。

【0026】

生分解性樹脂組成物（4'）において用いられる合成脂肪族ポリエステル樹脂とは、ラクトン樹脂以外のポリエステル樹脂であり、前記脂肪族ポリエステル樹脂（1）を含む縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂及び／又はウレタン単結合を含む（1'）である。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、合成ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の生分解性のポリエステル樹脂（このような樹脂としては、昭和高分子株式会社のビオノーレに代表される低分子量脂肪族ジカルボン酸と低分子量脂肪族ジオールより合成されるポリエステル樹脂を例示することができる）、前記特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体、 ϵ -カプロラクトンと ϵ -カプロラクタムより合成されるポリアミドエステル樹脂、ポリアミノ酸樹脂等が挙げられる。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

【0027】

組成物（4'）には脂肪酸アミドを添加することができる。脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、高純度パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、精製ステアリン酸アミド、高純度ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、高純度ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の飽和脂肪酸モノアミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；オレイン酸アミド、精製オレイン酸アミド、精製エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等の不

飽和脂肪酸モノアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N，N'－ジオレイルアジピン酸アミド、N，N'－ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸ビスアミド類；N－ステアリルステアリン酸アミド、N－オレイルオレイン酸アミド、N－ステアリルオレイン酸アミド、N－オレイルステアリン酸アミド、N－ステアリルエルカ酸アミド、N－オレイルパルミチン酸アミド等の置換アミド類；メチロールステアリン酸アミド類；メチロールベヘン酸アミド等のメチロールアミド類；N，N－ジステアリルイソフタル酸アミド、メタキシリレンビスステアリン酸アミド等の芳香族ビスアミド類等の脂肪酸アミド類が挙げられる。これらは常温で固体の滑剤である。

上記脂肪酸アミドの中で、環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つ、FDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドがよい。

上記脂肪酸アミドから適切な脂肪酸アミドを選択する場合には、もちろん配合される各種の脂肪族ポリエステル樹脂の融点に応じて、その融点以下の脂肪酸アミドを選択する必要がある。

例えば、合成脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

【0028】

本発明に係る生分解性樹脂組成物（4'）を構成する各成分の好ましい配合比について説明する。

まず、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の配合比は、前者の70～5重量%に対して後者の30～95重量%（両者の合計100重量%）が好ましいが、この場合前者の上限を60重量%以下にとることが特に好ましく、前者の40～10重量%に対して後者の60～90重量%の範囲が好適である。

この場合、ラクトン樹脂が70重量%を超えるとフィルム等成形物の高温時の機械的物性が低下傾向を示し、5重量%未満では生化学的分解に基づく崩壊性が低下する可能性を有する。この傾向は40～10重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

一方、脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が95重量%を超えると生分解性が遅

くなる傾向にあり、逆に30重量%未満では、例えばフィルムに加工した場合には耐熱性が低下する可能性がある。この傾向は60~90重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

【0029】

又、脂肪酸アミドを添加する場合には、その配合割合は、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計100重量部に対し0.2~5重量部が好ましいが、0.3~1.5重量部の範囲がより好ましい。脂肪酸アミドが0.2重量部未満ではフィルム成形品のブロッキング防止効果がやや低くなり、一方、5重量部を超えるとフィルムの滑り性が必要以上に高くなり易いばかりか、印刷適性、接着性等も低下傾向を示し始める。

【0030】

放射線照射処理

本発明に係る放射線照射処理は、後記する条件に従い、粉末状又はペレット状のラクトン樹脂単独、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂とからなる組成物、ラクトン樹脂と脂肪酸アミドのような添加物とからなる組成物、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂と添加物とからなる組成物に対して行われる。なお、これら組成物の場合は、粉末状又はペレット状の各成分の単なる混合物でもよいが、適宜混練した状態の混合物を粉末、又はペレット化したものがより好ましい。更に後記照射処理時のラクトン樹脂の温度に関する条件を満たすように、フィルムまたはシート成形中に照射処理をしてもよい。

【0031】

本発明では、(4)又は(4')中のラクトン樹脂は所定の放射線照射処理がされたものである。

放射線処理されたラクトン樹脂はゲル分率が0.01~10%、好ましくは0.05~5.0%であり、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、金型からの離型性、ロール付着が低下し、透明性が高くなる。

また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばペレット段階ではゲル分率0.01~10%、好ましくは0.05~5.0%になるように照射し、成形中又は成形後5~90%、好ましくは10~90%

になるように照射することができる。

これにより、未照射のものよりも溶融粘度が高くなるので、より高温で形状を保持して再度照射することができて、橋かけが高い確率で起こり、耐熱性が向上する。

【0032】

本発明に係る放射線照射処理は、温度に限定されず常温でもよいが、ラクトン樹脂の粉末又はペレットを融点（PCLでは60℃）以上で融解後結晶化に至らない温度（PCLでは50～35℃）まで冷却した状態で行われてもよい。この状態で上記処理をすることにより、低い線量で極めて高いゲル分率のものが得られる。ここに言う「結晶化に至らない」とは、正確には特定できなが、架橋が非結晶部で起こるため、非結晶状態であることが優位である状態をいう。室温状態におけるよりも結晶化度が低ければ、それに応じた照射効果はある。

なお、ラクトン樹脂単独での処理ではなくて、他の成分とからなる前記種々の組成物での処理の場合においても上記ラクトン樹脂成分の溶融状態のみを考慮すれば充分である。

【0033】

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの γ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも該 γ 線とか電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0034】

本発明におけるラクトン樹脂の放射線処理の効果である橋かけ反応は、線量の増加とともに該橋かけ度が大きくなる。放射線の線量率は特に限定されるものではないが、高いほど生産効率は向上するので好ましい。なお、放射線処理時の雰囲気は特に限定されるものではないが、酸素濃度が低いほど照射線量を少なくすることができるので有利である。

【0035】

本発明に係る上記特定の放射線照射処理をした、ラクトン樹脂（4）、組成物（4'）の溶融流動性は、該樹脂組成物がフィルム成形に供することができれば

特に限定されるものではないが、フィルム・シート成形には、メルトフローインデックス (MI) (190℃において荷重 2160 g で測定) が 0.5~20 g/10 min であることが好ましく、特に 1~5 g/10 min が適している。

【0036】

本発明に係る生分解性樹脂組成物には、更に必要に応じて液状滑剤、微粉末シリカ、澱粉等が添加される。

液状滑剤の使用目的は、前記樹脂組成物を構成する樹脂成分のラクトン樹脂や脂肪族ポリエステル樹脂が前記のごとく通常ペレットもしくはビーズ状で供給され、これに後記のような嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合しようとする、該ペレットやビーズの表面を可及的ウェットにしておくことが好ましいためである。

このような使用目的を有する液状滑剤の添加量は、ラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂の合計量 100 重量部に対して、好ましくは 0.1~3 重量部、より好ましくは 0.2~0.7 重量部の範囲で添加される。添加量が 3 重量部を超えると液状滑剤が混合用タンブラーの内面に多量に付着し、べたついて安定な混合が難しくなることがあり、0.1 重量部未満ではウェット剤としての効果が充分には発揮できないことがある。この傾向は、より好ましい 0.2~0.7 重量部の範囲外についても見られる。

【0037】

従って、ウェット剤としての液状滑剤は、融点が 70℃以下が好ましく、常温で液状のものがより好ましく使用される。例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、ステアリルアルコール、ステアリン酸等の他、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などを挙げることができる。

【0038】

なお、上記液状滑剤中最も好ましい流動パラフィンは経口急性毒性 (ラット) LD50 が 5 g/kg であるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、フィルム・シートを廃棄した場合の環境汚染防止の点で非

常に好都合の材料である。

上述のごとく滑剤としては液状滑剤を選択したが、若し固体滑剤を使用する場合は、樹脂組成物を含む全体の系が、該固体滑剤の融点以上である必要があり、該融点以下の低温では使用困難である。室温において液体である流動パラフィンはこの点で好ましい滑剤である。

【0039】

微粉末シリカの使用目的は、本発明に係る多層フィルム・シートのブロッキング防止を図ることにある。使用される微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焰中での高温加水分解により製造されたシリカ等が充当されるが、特に粒径が50nm以下のものが好ましい。

添加方法としては、本発明に係るラクトン樹脂を含む樹脂組成物、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂とからなる組成物又は更に脂肪酸アミドを添加してなる樹脂組成物に加熱混練される方法が最も好ましく、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、マルチフィルムのブロッキング防止効果を発揮する。

なお、微粉末シリカの添加量は、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との混合物100重量部に対して0.1～3重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

【0040】

本発明に係る樹脂組成物には各種澱粉が添加され得る。澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、分解性を効果的に達成するためにはラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

【0041】

上記目的で添加使用できる澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（

α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

【0042】

前記生分解性樹脂組成物又は更に前記各種添加剤を加えた組成物に対して、必要に応じて、光分解又は生分解促進剤、前記樹脂組成物成分としてのラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分（例えば、エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等）、前記澱粉以外の天然高分子（例えば、多糖類系高分子、セルロース系高分子、タンパク質系高分子等）、直径が50ミクロン以下の、紙より製造した微粉末粒子、可塑剤、熱安定剤、増量剤、炭酸カルシウム等の充填剤、滑剤、着色剤、難燃剤、耐水化剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、架橋剤、抗菌剤、除草剤、酸化防止剤、脱臭剤、帯電防止剤等の樹脂添加剤を添加することができる。

又、澱粉変性剤として、尿素、アルカリ土類、アルカリ金属水酸化物及びこれらの混合物も添加可能である。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与する上で好ましい方法である。

【0043】

上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレンー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。

これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0044】

上記生分解促進剤には、例えば、オキシ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキシ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。

これらの生分解促進剤も1種又は2種以上併用できる。

【0045】

前記生分解性樹脂組成物に前記各種添加剤を加えてなる配合組成物を得る方法としては、従来使用されてきた各種方法が適用でき、特に限定されるものではない。

例えば、上記の組成物(4')の一例の製造方法について説明するに、先ずラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂と液状滑剤をタンブラーに入れて10～20分攪拌混合し、次いで脂肪酸アミドを添加し、これに微粉末シリカ及び澱粉を加えて、更に20～30分間攪拌混合する。その後、単軸或いは2軸押出機等により140～210℃程度で熔融混練を行い、各種添加剤を含む樹脂組成物の粉末又はペレットを得ることができる。

【0046】

このようにして得られた粉末又はペレット状の添加剤含有樹脂組成物は、放射

線照射処理のない従来のラクトン樹脂又はその組成物に比較して、その架橋構造に基づくと考えられる溶融粘度の向上により、インフレーション法、T-ダイ法等、従来の各種の成形方法により成形してフィルム又はシートに加工することができる。

【0047】

多層フィルム・シート

本発明の生分解性多層フィルムシートは、前記脂肪族ポリエステル樹脂(1) 100重量部に対してポリカプロラクトン(2)を1~200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物(3)からなる層(A)、及び放射線処理ラクトン樹脂(4)又は放射線処理ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物(4')からなる層(B)からなる。

多層フィルムシートの構成は、1つの層(A)と1つの層(B)からなるもの、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるもの、層(A)と層(B)が交互に複数設けられたもの等が例示できるが、特に2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるものが好ましい。この場合、(B)層を挟む二つの層(A)の組成は、同じものでも異なるものでもよい。

生分解性は層(B)の方が層(A)よりも速い。従って、同じ厚さのフィルム・シートを比較すると、層(A)のみからなるフィルム・シートよりも、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルム・シートの方が生分解性が良好である。

また、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルム・シートは横方向の引張強度が向上する。

多層フィルム・シートの厚さは、特に制限はないが、例えば、フィルムの場合には $1\mu\text{m}$ ~ 1mm 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ~ 0.5mm 、シートの場合には 0.1mm ~ 10mm 、好ましくは 0.5mm ~ 5mm で 사용할 ことができる。層(A)と(B)層の厚さの比率は特に制限はなく、目的に応じて決められる。また、層(B)を挟む二つの層(A)の厚さは、同じものでも異なるものでもよい。

【0048】

多層フィルム・シートの成形方法

多層フィルム・シートは、共押出し法により、前記層（Ａ）を形成させるための生分解性ポリエステル樹脂組成物（３）と、層（Ｂ）を形成させるための放射線処理されたラクトン樹脂（４）単独又は放射線処理ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物（４'）を原料に使用して、従来の方法により成形することができる。

例えば、共押出し機を使用すれば、Ｔダイ、インフレーション法により多層フィルム又はシートを、ブロー成形により多層押出し成形品を、プロファイル成形により異形押出し品を、その他多層パイプ、チューブ被覆成形品を製造することができる。共押出しの場合に、多層シートではフラットなマニフォールドダイが使用され、多層フィルムではフラットダイ又はサーキュラダイが使用できる。

また、多層フィルム・シートは、上記各層（Ａ）及び（Ｂ）に相当するフィルム・シートを、Ｔダイ法、インフレーション法、カレンダー法、キャスト法等により個々に成形し、それらを接着又は融着させて製造してもよい。

多層フィルム・シートは、１軸または２軸延伸されていてもよい。

【0049】

用途

本発明で提供される生分解性多層フィルム・シートは、従来のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等の代替として広範な用途に使用することができる。

例えば、フィルムの用途としては、バッグやパウチ用等の完成包装材用；畜肉、水産加工品等の自動包装用等の深絞り用；加熱収縮により包装するシュリンクフィルム用；密着包装等のスキップック用；その他の樹脂との共延伸・熱固定フィルム用、金属箔との熱固定フィルム用等が挙げられる。シートの場合は、食品容器２次加工用；ボトルを含め一般容器用、表面材用、光透過材用、引越材料等の工業用等が挙げられる。

これらの多層製品は、フィルム・シートで説明したが、チューブ、パイプ、コーティング材料、模様入り成形品、ケーブル、その他の異形成品に應用できる

ことは言うまでもない。特に環境に放置されやすい物品、用途に用いることが好ましい。

【0050】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

メルトインデックス(MI)は190℃における2160g荷重の時の流動性を示す値である。

機械特性、耐熱性、生分解性等の評価は各成形フィルム又はシートから、次の形状のサンプルを得て行った。

機械特性の評価はダンベル形状のシートを、耐熱性は30mm角のシートを、溶融粘度はシート樹脂の細片を、生分解性はシート樹脂のパウダーをサンプルとした。

【0051】

生分解性試験

サンプルの生分解性評価方法は、JIS K6950に準じた活性汚泥を使用する方法や、土壤中の埋設、海水中や河川中への浸漬、コンポストでの評価など種々あるが、以下の実施例では、一般フィールドでの分解性と相関関係があるとされるJIS K6950に準じて行った。

【0052】

[i. ポリカプロラク톤の放射線処理の効果]

(参考例1)

ポリカプロラク톤のペレット(メルトインデックス2.57g/10分)を融点以上に加熱したのち50℃に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を60kGyおよび160kGy照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ0.05g/10分(後記ゲル分率60%)および0.03g/10分(ゲル分率80%)であった。該未処理ペレットおよび処理

ペレットを都市下水汚泥環境下にて、JIS K6950に準じた25℃、4週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理品の分解率が55%であったのに対し、照射処理品はそれぞれ86.2%、77.2%であった。更に照射処理品を200℃のホットプレスでシート状にし、粉碎した試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ87.0%、87.8%であった。

照射線種を電子線から γ 線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

【0053】

(参考例2)

参考例1で使用したポリカプロラクトンに電子線の照射量を15kGyとして常温で照射した。処理ペレット（メルトインデックスは1.0g/10分、ゲル分率0.2%）を40mm ϕ のT-ダイを設けた押出機（樹脂温度150℃）で押し出し、厚さ約270 μ mのシートを得た。得られたシートについて、常温で、引裂試験、JIS K7211に準じた耐衝撃強度試験およびJIS K6782に準じた引張試験を行い、同様にシート化した未照射処理品の試験結果と比較した。

その結果、未照射処理品、照射処理品の順に、引張強度（MD：縦方向）は260、280kgf \cdot cm、同横方向（TD）は210、230kgf \cdot cm、引張伸度（MD）は1130、1240%、同TDは1130、1160%、引裂強度（MD）は160、270gf、同TDは190、450gf、耐衝撃強度試験は23.8、25.2kgf \cdot cmとそれぞれ向上した。

【0054】

(参考例3)

参考例1で使用したポリカプロラクトンに常温で、電子線を10、20、40、100kGy照射してMIとゲル分率（%）の変化を測定し、それぞれ順番に下記の値を得た。

電子線照射量（kGy）： 0、10、20、40、100

MI（g/10min）：2.6、1.0、0.5、0.1、0.08

ゲル分率（%）：0、0.1、0.2、0.3、23.7

なお、参考例1～3において、ポリカプロラクトンに生分解性樹脂ビオノーレを添加したものについて照射を検討したが、本質的には変わりなかった。

【0055】

[ii. 放射線処理されたラクトン樹脂(4)または放射線処理されたラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物(4')の調製]

〔調製例1〕

ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、商品名プラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5)のペレット10gを1.5cm径のガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封した。この試料を80℃のオーブン中で完全融解した後、予め45℃に調節しておいた金属ブロックに差し込み、コバルト60からの γ 線により線量率10kGy/hrで100kGy照射した。照射後はガラスアンプルを開封し、1.5cm径の円柱状PCLを取り出した。これから厚み約5mmの薄板を切り出し、200メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム液中で24時間浸漬し、ゲル分率(不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。)を次式により求めたところ、70%であった。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (W_2/W_1) \times 100$$

(ここで、 W_1 は浸漬前のPCLの乾燥重量を表し、 W_2 は浸漬後の不溶分乾燥重量を表す。)

更に、耐熱性を調べるために2～3mm厚みにスライスしたPCLを200℃の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形したが、得られたフィルムは極めて透明性に優れたものであった。耐熱性は引張速度100mm/minで高温引張試験機を使って求めた。結果は第1表に示す。

前記照射と同程度のゲル分率となるよう調節した照射処理工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド1部を2軸スクリータイプの本式押出機(40mm径)に入れ、ダイス温度180℃で押出して樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは0.1g/10minであった。

【0056】

〔調製例 2〕

γ線により 150 kGy の線量で照射を行った以外は調製例 1 に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラク톤のゲル分率は 82% であった。更に耐熱性の試験を調製例 1 記載の方法で行い、その結果を第 1 表に示した。

上記照射工程を経たポリカプロラク톤 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.8 部及び微粉末シリカ（日本アエロジル社製「アエロジル # 200」）0.8 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは 0.09 g/10 min であった。

【0057】

〔調製例 3〕

調製例 2 に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラク톤 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.5 部及びアエロジル # 200（同上）0.5 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは 0.09 g/10 min であった。

【0058】

〔調製例 4〕

調製例 2 に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラク톤 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.5 部、アエロジル # 200（同上）0.5 部及びトウモロコシ澱粉 50 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは 0.09 g/10 min であった。

【0059】

〔比較調製例 1〕

未照射ポリカプロラク톤 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.8 部、微粉末シリカ（日本アエロジル社製「アエロジル # 200」）0.8 部を用いて調製例

1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のメルトインデックスは3.9 g/10分であった。

【0060】

[iii. 脂肪族ポリエステル樹脂(1)とポリカプロラクトン(2)からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物(3)の製造]

(製造例1)

コハク酸($M_w=118$) 35.4 gと1,4-ブタンジオール($M_w=90$) 29.1 gとテトライソプロピルチタネート0.02 gを攪拌機、分流通、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート($M_w=168$)を0.8 g添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂(1a)を合成した。ポリエステル樹脂(1a)の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約185,000であった。

ポリエステル樹脂(1a)とポリカプロラクトンとの混練およびシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂(1a)を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150℃、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を加熱プレス成形し、150×150×0.125 mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(150℃、10分間)し、加圧成形(150℃、100 kg/cm²、10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。これを熱融着用シートとした。

【0061】

(製造例2)

コハク酸ジメチル ($M_w = 146$) 43.8 g、1,4-ブタンジオール 29.1 g、テトライソプロピルチタネート 0.02 g を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHg で200℃に昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1 mmHg で210~220℃に昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (1b) を合成した。ポリエステル樹脂 (1b) の数平均分子量は約38000、重量平均分子量は約75000であった。

ポリエステル樹脂 (1b) とポリカプロラクトンとの混練とシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (1b) を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH 1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150℃、30 rpmで、トルクが安定した後、10分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を、加熱プレス成形して150×150×0.125 mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150℃, 10分間) し、加圧成形 (150℃, 100 kg/cm², 10分間) した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。これを熱融着用シートとした。

【0062】

[iv. 多層フィルム又はシートの製造]

多層フィルム又はシートの原料として上記で調製又は製造した物を使用した。

(B) 層用原料：調製例1~4で得られた放射線処理されたポリカプロラクトンを含む組成物 (4')

(A) 層用原料：製造例1~2で得られた脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物 (3)

【0063】

[実施例1~8]

(B) 層 250 μm とそれを挟む両 (A) 層 125 μm からなる3層フィルム

を共押出しにより成形した。

(成形条件)

押出機：3マニフォールドダイ押出機

押出温度：シリンダー先端部において各170℃

ダイ温度：各170℃

(B)層用樹脂温度(T1)：150℃

両(A)層用樹脂温度(T1)：160℃

スクリー回転数：各15rpm

吐出量：(B)層10kg/hr

吐出量：(A)層各5kg/hr

二軸延伸倍率3倍

【0064】

得られた共押出しフィルムは、いずれも、縦、横共に十分な引張強度を有し、(A)層と(B)層の接着強度は大であった。

生分解性については、フィルムを昼間の気温20～35℃の夏期に土壌表面に敷設し、1月後及び3月後の該フィルムの破損状況を調べ、続いて更に2月後に鋤込み作業の可否を調べた。また、鋤込んだ後1月経過して生分解性の発生状況を外観、手による感触で調べた。この結果、フィルムは、敷設3月後も破れは見られなかったが、鋤込みは容易であった。また、鋤込んで1月経過後は観察、及び手の感触で生分解していることがわかった。

【0065】

[実施例9～16]

(B)層250μmとそれを挟む両(A)層125μmからなる3層シートを熱融着により成形した。

得られた各シートは、(A)層のみからなる500μmのシートに比較して、横方向の引張強度が改善され、また生分解性が早まった。

【0066】

【表1】

第 1 表

	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	強度 (MPa)	伸び (%)	ヘイズ値 (%)
調製例 1	100	70	2	550	15
調製例 2	150	82	3	470	10
比較調製例 1	0	0	0	0	90

【0067】

【発明の効果】

本発明により、縦、横共に十分な引張強度を有し、生分解性の速い多層フィルム及びシートが得られる。

本発明で提供される生分解性多層フィルム・シートは、JIS K6950で規定する都市下水汚泥中での4週間培養後の分解率が20%、好ましくは30%を上回る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性がよく、縦横の引っ張り強度等に優れ、分解速度の速い生分解性多層フィルム・シートを提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラク톤を 1～200 重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層（A）、及び放射線処理されたラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との組成物からなる層（B）からなり、層（B）が二つの層（A）に挟まれている構造を有する生分解性多層フィルム・シート。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

